

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication number: 100216869 B1  
 (43) Date of publication of application:  
 02.06.1999

(21) Application number: 1019970002042  
 (22) Date of filing: 24.01.1997

(71) Applicant: SAMSUNG CORNING CO., LTD.

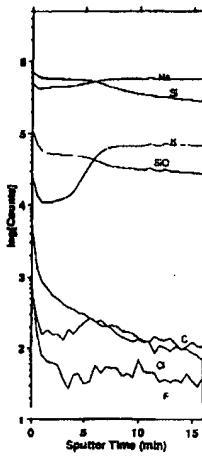
(72) Inventor: CHO, YUN JU  
 HAN, JU HEON  
 HONG, BYEONG SEON  
 KIM, SANG TAE  
 LEE, HYE YONG  
 PARK, MIN SU

(51) Int. Cl C03C 3 /112

## (54) WATER REPELLENT GLASS HAVING EXCELLENT DURABILITY AND PREPARATION METHOD THEREOF

## (57) Abstract:

PURPOSE: A water repellent glass having excellent durability and a preparation method thereof are provided, which prevents a deformation of glass and which has high film strength, excellent durability. CONSTITUTION: A water repellent glass having excellent durability is characterized by comprising: (i) a first layer comprising metal alkoxide compound and inorganic salt which are formed on the glass; (ii) a second layer comprising fluoro alkyl silane compound which is formed on the first layer. The inorganic salt is characterized by selecting from the group of NaCl, NH4Cl, KNO3, NaNO3, CH3COONa. A preparation method thereof is characterized by comprising the following steps: (i) forming a first layer by coating a mixed solution comprising metal alkoxide compound and inorganic salt on the glass; (ii) forming a second layer by coating a mixed solution comprising fluoro alkyl silane compound on the first layer.



COPYRIGHT 2001 KIPO

## Legal Status

Date of request for an examination (19971014)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (19990527)

Patent registration number (1002168690000)

Date of registration (19990602)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

공고특허10-0216869

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)(51) Int. Cl. 6  
C03C 3/112(45) 공고일자 1999년09월01일  
(11) 공고번호 10-0216869  
(24) 등록일자 1999년06월02일

(21) 출원번호	10-1997-0002042	(65) 공개번호	특1998-0066464
(22) 출원일자	1997년01월24일	(43) 공개일자	1998년10월15일
(73) 특허권자	삼성코닝주식회사 박영구 경기도 수원시 팔달구 신동 472번지		
(72) 발명자	홍병선 경기도 이천시 부발읍 대관리 289번지 이혜용 서울특별시 금천구 독산동 1095번지 한신아파트 4동 704호 한주현 서울특별시 서대문구 천연동 120-28번지 조윤주 서울특별시 도봉구 창1동 347번지 주공아파트 314동 1106호 박민수 서울특별시 강동구 둔촌2동 447번지 동산주택A동 1호 김상태 서울특별시 영등포구 문래동6가 54번지 미원아파트 101동 1103호		
(74) 대리인	김원호 최현석		

심사관 : 박용순

(54) 우수한 내구성을 가지는 발수 유리 및 그의 제조 방법

## 요약

유리 기재의 어느 한 면에 금속알콕시드 화합물과 무기염을 포함하는 혼합 용액을 도포하여 제1층을 형성하고, 상기 제1층의 위에 플루오로알킬실란 화합물을 포함하는 혼합 용액을 도포하여 제2층을 형성하여 제조되는 내구성을 가지는 발수 유리의 제조 방법은 금속산화물을 형성을 위한 용액의 제조 방법이 간단하고, 그 열처리 온도가 일반 소다라임 유리의 연화점 혹은 기존의 방법보다 낮아서 제조 비용이 저렴한 동시에 유리 기재의 변형을 예방할 수 있으며, 고가의 장비를 사용한다거나 공정상의 번거로움이 없으며, 이러한 제조 방법에 의하여 제조된 발수 유리는 막강도가 높고, 우수한 내구성을 가진다.

## 대표도

도4

## 명세서

## 도면의 간단한 설명

도 1 내지 도 4는 이차 이온량 측정장치(secondary ion mass spectrometer; SIMS)를 사용하여 NaCl의 농도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 1 및 도 2 : 무기염 첨가하지 않음

도 3 및 도 4 : 무기염 첨가함

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

##### [산업상 이용 분야]

본 발명은 우수한 내구성을 가지는 발수 유리 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 자동차 안전 유리 등과 같은 유리 기재에 내마모성, 내화학성, 내후성 등의 내구성의 부여를 위해 무기염을 포함하는 실리카(silica)로 이루어진 하지층을 형성하고, 이러한 하지층 위에 플루오로알킬실란(fluoroalkylsilane)을 도포하여 발수층을 형성한 이 중막 구조의 우수한 내구성을 가지는 발수 유리(water-repellent glass) 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

##### [종래 기술]

일반적으로 유리의 표면은 물에 대한 접촉각이  $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$  정도로 낮은 값을 가지므로 우천시 물이 불균질한 수막의 형태로 흘러내린다. 이러한 불균질한 수막은 빛의 산란을 가져와 특히 우천시나 야간운전시 운전자의 시야를 방해하므로, 만일 유리 표면의 표면 에너지를 저하시킬 수 있다면 물방울의 부착 형태를 등글게 하여줄 수 있고, 이러한 물방울이 구형의 형태로 굴러 떨어지면서 대부분의 유리가 물에 대한 젖음을 나타내지 않도록 할 수 있다. 이와 같이 물에 대한 젖음을 방지할 수 있는 유리를 발수 유리라고 하는데 자동차에 발수 유리를 채용하면 불균질한 수막으로부터 오는 시야의 왜곡을 막아 선명한 시야를 확보할 수 있어 사고를 미연에 방지할 수 있다. 이 밖에도 발수 처리를 하면 김서림의 억제나 겨울철에 서리의 생성을 상당히 억제시킬 수도 있다. 또한, 지저분한 이물질이 부착되어도 쉽게 제거할 수 있는 장점이 있다.

유리 표면에 발수 기능을 부여하려면 유리 표면의 표면 에너지를 낮게 만들어 주어야 하는데, 이를 위하여 낮은 표면 에너지를 갖는 물질(이하 발수제라 명함)을 유리 표면에 형성시키는 것이 요구된다. 유리에 이와 같은 발수제를 도포하여 발수 기능을 부여하는 것으로는 RAIN-X(Unelko Corp. USA, US 3579540)라는 실리콘(silicone)계 발수제를 유리에 도포하는 방식이 가장 널리 사용된다. 일반적으로 발수제로는 탄화수소계 화합물, 실리콘계 화합물, 염소 화합물, 불소 화합물 등이 사용되고 있다. 탄화수소계 화합물 및 실리콘계 화합물에서는 그 임계표면장력이  $30\text{dyn/cm}$  내외이다. 한편, 분자내에 CF3기 및 CF2기를 함유하는 플루오르화 알킬 화합물(이후 Rf 화합물로 명함)은 그 임계표면장력이  $20\text{dyn/cm}$  이하가 되어 물 및 극성용제는 물론 기름도 발하는 성질을 갖는다.

현재 발수제로서 가장 우수한 성능을 나타내는 것으로는 플루오로알킬실란계의 발수제로써, 이는 낮은 표면 에너지를 부여하는 성분인 CF3 혹은 CF2가 풍부하게 존재하고 구조적으로 직선형 구조를 나타내어 발수기의 조밀도를 증가시키는 장점이 있기 때문이다. 이와 같이 유리에 발수 기능을 부여하는 발수제는 크게 보아 유리 표면의 실라놀(silanol; OH)기와 반응하여 견고한 실록산(siloxane; Si-O-Si)결합을 야기시키는 부분과 다른 쪽 끝인 대기와 접하여 물에 대한 소수성(hydrophobic)을 부여하는 플루오로카본(fluorocarbon)기를 갖는 Rf기로 구성된다.

발수 기능을 1차적으로 유리 위에 단순 형성시키는 방법으로는 첫째, 테프론(Teflon) 등의 불소계 고분자층을 유리 표면에 형성시키는 방법과 둘째, 불화탄소계 가스를 이용하여 유리 표면에 직접 불소계 화합물의 층을 형성시키는 방법과 셋째, 유리 표면에 있는 표면 수산기와 반응하여 실록세인(siloxane)결합을 형성할 수 있는 실란계 화합물의 최소한 한 가지가 Rf 화합물로 치환되어 있는 플루오로알킬실란(fluoroalkylsilane; FAS로 명함)을 이용하는 방법 등이 있다. 테프론 등의 여러 가지 불소계 고분자 화합물을 직접 도포하는 방법은 내스크래치성이 약하고 유리자체의 광투과율을 저하시키는 문제점이 있다. 불화탄소계 가스를 이용하여 유리표면에 직접 불소계 화합물층을 형성시키는 방법은 H. Yasuda 등에 의하여 지속적으로 연구(Journal of Polymer Science; Part A; Polymer Chemistry, Vol.30, 1731-1739(1992), Langmuir, 10, 2766-2773(1994))되고 있으나, 실제 응용을 위하여는 더 많은 연구가 필요하다고 판단된다. 한편 Rf 화합물을 이용한 유리 표면의 발수성 부여는 가장 현실성 있는 접근으로 실용화를 위하여 많은 제안이 이루어지고 있는 분야이다. 그러나 이들 불소 화합물을 일반적인 소오다라임 유리에 적용할 경우에는 유리 내의 알칼리 성분의 용출로 인해 발수 성능이 사용되는 시간에 따라 열화(degradation)되는 문제가 있다. 또한, 평평한 유리 표면에 직접적으로 발수제를 처리할 경우 매끈한 표면 형상과 비교적 적은 부착 면적 때문에 발수제가 표면에서 쉽게 제거되어 내구성 및 발수성능이 지속적으로 유지되지 못하는 문제점이 있다.

상기한 바와 같은 문제점은 자동차 유리와 같이 환경에 대해 열악한 조건에 있는 유리의 경우에 더욱 절실하게 고려되어야 하며, 따라서 자동차 유리의 밀수 기능은 밀수제의 직접적인 처리만으로는 부족하며 특별히 내구성에 대한 추가의 기능이 보장되어야 한다. 여기서 내구성이라 함은 마모 및 스크래치(scratch)에 대한 저항성, 비와 바람 및 화학적 성분에 대한 저항성, 햇빛 등과 같은 빛에 대한 저항성, 사계절에 대한 온도 저항성 등을 들 수 있다. 즉, 이러한 내구성을 가져야 밀수 기능이 오랜 시간 동안 지속되어 사용자는 불편함이 없이 밀수 유리의 기능상의 혜택을 볼 수 있다. 밀수제 자체의 단순 처리로는 밀수 기능이 몇 주 또는 몇 개월을 넘기지 못하는 것이 일반적인 현상이다.

밀수 유리의 내구성을 향상시키는 노력은 많은 기술자들에 의해 여러 각도로 개선되어 왔다. 밀수막의 내구성을 부여하기 위해 밀수막을 형성하기 전에 피처리기재의 표면에 접착력 및 경도가 높은 재료의 하층막을 형성시키고 그 위에 Rf 화합물의 밀수막을 형성시키는 2중 처리의 개념이 제시되었다. 여기서 피처리 기재의 표면에 강하게 접착하고 경도가 높은 하층막은 Rf를 함유하지 않는 실란 화합물(예: 실란커플링제)이 적당하며 밀수 기능의 상층막은 Rf 화합물을 사용함이 바람직하다고 제안하였다. 이러한 기본 개념에 바탕을 둔 밀수유리의 생성법은 유리 기판 위에 먼저 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane; TEOS)을 균간으로 하여 견고한 실리카(silica)층을 형성시키고, 이어서 Rf 화합물로 구성된 밀수막을 형성시키는 2중막의 처리 방법(일본 특허 평5-146745, 평4-132637, 평4-288349, 평 4-249146, 평4-160039 및 유럽특허 EP-0545201)이나 TEOS와 Rf 화합물을 미리 혼합하여 한 번의 처리로 밀수 유리를 제조하는 방법(일본 특허 평7-157749, 평7-291666)으로 정리되어 왔다.

내구성을 가지는 밀수막을 형성시키는 이보다 더 발전된 방법은 견고한 하지층에 표면 요철을 형성시키는 것인데 이와 같은 표면 불균질을 유도하는 이유는 밀수 처리되는 표면적의 증대, 반응 위치(site)의 증가 및 밀수제를 요철 부분에 품어 내마모 등에 의해 표면이 다소 제거되어도 밀수제가 오랜 시간 동안 잔존하여 밀수 기능이 장기간 지속된다는 장점이 있기 때문이다. 표면에 요철을 형성하는 방법으로는 첫째, 묽은 불산에 기판을 침적시켜 표면을 에칭시키는 습식 에칭법(JP-A-4-124047, EP-476510A(JP-A-243874)), 둘째, 플라즈마를 이용하여 표면을 에칭하는 건식 에칭법(JP-A-6-116430, JP-A-4-124047, EP-476510A1(JP-A-243874)), 셋째, 유리 기판에 금속산화물층을 형성할 때에 폴리에틸렌 글리코(polyethylene glyco) 및 트리에틸렌 글리콜모노 에틸에테르(triethylene glycolmono ethylether) 등을 혼합하여 금속산화물층 내부에 미세 세공을 형성하는 방법(JP-A-4-325446, JP-A-5-24885), 넷째, 분자량이 서로 다른 금속알콕시드를 혼합하여 소성시 분해도의 차이에 의하여 표면의 거칠기를 유도하는 줄-겔법(JP-A-6-116430, JP-A-4-124047, EP-476510A1(JP-A-243874)) 등이 제시되어 있다.

그러나 유리의 표면에 내구성을 증가시키기 위하여 사용되는 불산 에칭법(일특개평4-124046)은 내마모성의 증가가 그리 크지 않으면서 유해한 불산을 사용해야 된다는 결점이 있으며, 플라즈마를 통한 에칭(평4-015179)과 같은 건식 처리법은 자동차 유리와 같은 대면적 응용에 한계가 있으며, 아울러 진공 반응로와 같은 값비싼 장비가 필요하다는 문제점이 있다. 금속알콕시드에 고분자를 첨가하여 표면에 미세 세공을 형성하는 방법(US 5268198)은 공정의 번거로움과 함께 성능의 증가도 크지 않다. 서로 다른 분자량의 적어도 2개의 줄(sol)을 이용하는 최근의 방법(US 5413865)은 내마모등 내구성의 향상은 다른 방법에 비해 우수하나 2개 이상의 줄을 따로 준비해야 하는 등 공정이 복잡하고 따라서 균일한 품질의 밀수 유리를 제조하는데 어려움이 있다. 또한 금속알콕시드를 사용하는 방법들의 공통적인 문제점은 하지층의 열처리 온도가 300°C ~ 600°C 정도로 높아 자동차의 강화 유리 혹은 접합 유리의 기본 성질을 변질시킬 수 있는 문제점이 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 금속산화물층 형성을 위한 용액의 제조 방법이 간단하고, 그 열처리 온도가 일반 소다라임 유리의 연화점 혹은 기존의 방법보다 낮아서 제조 비용이 저렴한 동시에 유리 기재의 변형을 예방할 수 있으며, 고가의 장비를 사용한다거나 공정상의 번거로움 없이 막강도가 높고, 내구성이 우수한 밀수 유리 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 유리 기재의 위에 금속알콕시드 화합물과 무기염을 포함하는 혼합 용액을 도포하여 제1층을 형성하고, 상기 제1층의 위에 플루오로알킬실란 화합물을 포함하는 혼합 용액을 도포하여 제2층을 형성하여 제조되는 내구성을 가지는 밀수 유리 및 그의 제조 방법을 제공한다.

여기에서, 상기한 무기염은 NaCl, NH4Cl, KNO3, NaNO3, CH3COONa 등을 사용하는 것이 바람직하며, 상기한 무기염이 제1층에 균질하게 분포되는 것이 바람직하고, 상기한 제1층을 형성하기 위한 혼합 용액을 도포한 후, 상기 유리

기재의 연 점 이 의 온도 즉, 약 200°C의 온도로 가열 는 단계를 더욱 포 는 것이 바람직 다. 또, 기 제 1층을 기 위 혼 액의 pH는 1.5 내지 2.5인 것이 바람직 고, 기 제1층을 기 위 혼 액은 테트라에톡시실란, 에탄올, 무기염 수 액 염산을 포 는 것이 바람직 데, 이 경우 기 무기염은 NaCl로서, 물에 대 여 3 내지 5중량부 포 되는 것이 바람직 다.

### [실시예]

#### 대표적인 실시예

본 발의 내구 을 가지는 발수 유리의 제조는 먼저 유리 기판 위에 우수 막강도를 갖는 silica 지층인 금속알콕시드 물과 무기염을 포 는 혼 액을 도포 여 되는 제1층과, 그 위에 플루오로에톡시실란계 물인 발수제를 습식 으로 도포 여 발수층을 만드는 식의 이중막 처리 으로 여진다. 여기서 Silica 지층의 은 먼저 테트라에톡시실란(Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>), 에탄올 염산을 각각 혼 여 혼 액을 제조 , 이를 약 2시간 동안 온에서 교반 별도로 준비 NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa 등과 같은 무기염을 약 0 내지 7중량부까지의 농도를 갖는 증류수를 가 여 다시 온에서 약 2시간 동안 교반 다. 이 게 제조된 액에서 무기염은 모두 액 중에 되며 무기염의 석출물은 찰되지 는다. 가 에탄올은 매로서 사 되는 것이고, 염산은 가수분 중 반응의 촉매로서 사 되는 것이며, 물은 가수분 와 중 반응을 위 가된 것이다. 기 액을 약 30°C로 유지되는 온조에서 수일간 숙 시킨다. 코팅 액의 pH값은 약 1.5 내지 2.5로 유지되는 것이 바람직 다. 코팅에 사 된 유리 기재는 보통의 소다라 판유리를 사 며, 슬라이드 글래스(slide glass)를 사 수도 다. 코팅은 motor-driven dip-coater 등과 같은 코팅 장치에 의 수 으며, 샘플을 숙 된 코팅 액조에 담근 약 30cm/min 정도의 속도로 인 다. 코팅된 샘플을 온에서 일정시간 동안 건조시킨 다 약 150°C ~ 500°C의 온도에서 약 30분 동안 열처리 다. 여기에서 열처리로내의 승온 감온조건은 분당 7°C 정도로 는 것이 바람직 다. 소 은 200°C 이 의 온도에서 면 매인 알코올이 전 휘발되고 실리카층 내의 중축 을 가능 게 여 막의 경도를 시키나 200°C 이 에서는 뚜렷 막강도의 증가가 발견되지 는다.

가 TEOS의 이 너무 으면 코팅 태가 바람직 지 게 되며, TEOS의 이 너무 적으면 액의 안정 이 떨어져서 장시간 보 시 액의 태가 변질되는 문제점이 다. 가는 무기염의 이 적으면 코팅층의 내마모 질이 감소 고, 내알칼리 질도 감소 는 반면에 코팅층의 투 도는 우수 특 을 나타낸다. 무기염의 이 약 5중량부 이 으로 아지면 내마모 은 우수 지지만 액과 코팅층에 양 석출물이 겨 시야를 는 문제점이 다. 숙 시간의 효과는 2일 이 가 되면 가수분 가 분 진 되지 으며 숙 시간이 3일 이 이 되면 시간에 따른 뚜렷 능의 은 찰되지 는다. 다른 으로는 3일 이 의 보 으로 인 액의 변 가 어 결과적 으로 액의 안정 이 우수 다.

제2층으로 사 되는 발수액은 플루오로에톡시실란(CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>9</sub>)<sub>9</sub>), 이소프로필알콜(iso-propyl alcohol), 염산(HCl), 증류수를 각각 혼 일정 시간 동안 가수분 와 중축 반응을 진 시킨다. 여기서 증류수는 가 플루오로에톡시실란의 에톡시(ethoxy)기를 가수분 는데 이론적으로 필요 만큼 가 며 가수분 와 중축 반응을 촉진시키는 촉매로서 염산이 가된다. 이소프로필알콜은 매로서는 가된다. 가수분 와 중축 반응을 진 시키는 이유는 Rf기와 유리 표면의 실라놀기(OH)와의 반응을 촉진 여 실록산반응(Si-O-Si)을 극대 시키기 위 이다. 발수 액에 쓰이는 Rf 물은 기의 플루오로에톡시실란 이외에도 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(Cl)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 등을 사 수 다. 촉매 역시 염산 이외에 질산, 초산 등을 사 수 다. 발수 코팅은 실리카 코팅과 같은 조건에서 다. 즉, 코팅 장치인 dip-coater를 이 실리카 처리된 유리 샘플을 발수 액에 담근 30cm/min의 속도로 인 다. 발수액이 도포된 샘플을 약 150°C의 온도에서 30분간 건조 다. 발수 처리시의 온도는 350°C 이 이 되면 플루오로 물의 분 가 이루어지기 때문에 발수 을 게 되며, 유리 표면이 탁 지는 이 발 된다.

#### 바람직 실시예

본 발의 바람직 실시예 비교예를 기재 다. 그러나 기 실시예는 본 발의 구 효과를 나타내는 본 발의 일 실시예일 본 발 이 기 실시예에 정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1

(무기염: NaCl의 농도에 따른 )

표 1에서 기 바와 같은 조 의 실리카 콜(silica sol) 혼 액을 제조 한다. 여기서 물은 무기염인 NaCl이 각각 1중량부, 3중량부, 5중량부, 7중량부가 되도록 조절 4가지의 NaCl 조 을 갖는 물을 가 여 각각 4가지의 콜을 여 30°C의 온조에서 2일 동안 숙 한다. 소다라 글라스를 25×7×1mm로 절단 dip coater를 이

하여 상기의 즐 용액 속에 30초간 침적한 후 30cm/min의 속도로 인상하였다.

[표1]

TEOS	ET-OH	H <sub>2</sub> O(NaCl 포함)	HCl	Total
104 g	860 g	36 g	0.2 g	1000.2 g
10.4중량부	86중량부	3.6중량부	0.02중량부	100.02중량부

침적이 완료된 후 샘플을 400℃의 온도에서 30분 동안 열처리하였으며 온도 변화는 7℃/min으로 조절하였다. 열처리된 샘플은 dip coater를 이용하여 상기와 같은 조건에서 발수액을 코팅하였다. 여기서 발수액은 플루오로에톡시실란 (CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 이소프로필알콜, 염산 및 종류수를 각각 3g, 150g, 1g, 0.2g가 되도록 혼합한 후 사용하였다. 발수 처리된 샘플을 150℃의 온도에서 30분 동안 건조하여, 본 발명이 이중막 구조의 발수유리를 제조하였다. 발수 처리된 샘플을 초기 접촉각, 5000회 내마모 테스트 후의 접촉각, 내알칼리성, 내산성, 내광성, 내열성 등을 관찰하였다.

## 실시예 2

### (소성온도에 따른 영향)

실시예 1과 동일한 공정으로 제조하였으며, 다른 점은 NaCl의 농도를 3중량부로 하고 숙성 시간을 3일로 한 후 실리카 막의 소성온도를 150℃, 200℃, 300℃, 400℃, 500℃로 변화시켰다.

## 비교예 1

### (무기염이 첨가되지 않은 경우)

실시예 1과 동일한 공정으로 제조하였으며, 차이점은 실리카 즐에 물을 첨가할 때 NaCl이 첨가되지 않은 물을 사용하였으며, 숙성 시간을 1일, 2일, 3일로 변화시켜 사용하였다.

## 시험 방법

코팅된 유리 샘플에 대하여 접촉각을 측정하였으며 마모저항성, 알칼리 저항성, 내산성, 내열성 등을 측정하였다. 접촉각은 접촉각 측정기(Kyowa Interface Science Co., Ltd.; 일본의 model CA-X)를 사용하여 액적법(sessile drop method)에 의하여 행하였으며, 서로 다른 위치에서 5회 측정후 평균값을 취하였다. 내마모성의 측정은 자동차의 wiperblade를 일정 크기로 잘라서 200g/cm<sup>2</sup>의 하중을 가지고 약 2초 정도의 왕복 속도로 5000번의 왕복 테스트를 거친 후 접촉각을 측정하여 평가하였다. 내알칼리 테스트는 1N의 NaOH 용액에 시편을 6시간 담근 후 꺼내어 접촉각을 측정하는 방식으로 평가하였다. 내산성은 1N의 HCl 용액에 시편을 담근 후 꺼내어 접촉각을 측정하였다. 내광성은 1000W의 크세논(Xe) 램프(Lamp)로 광원과의 거리 15cm 하에서 100시간 동안 샘플을 유지한 후의 접촉각을 측정하여 평가하였다. 내열성은 끓는물 속에 2시간 동안 시편을 침적한 후 꺼내어 접촉각을 측정하여 접촉각의 감소를 측정하는 방식으로 평가하였다.

## 시험 결과

### \* 실시예 1의 무기염 농도에 따른 영향 \*

(silica sol 숙성일 2일, silica층 열처리 400℃ 30분, 발수층 열처리 150℃ 30분)

[표2]

NaCl농도(중량부)	초기접촉각	5000회 마모후접촉각	내알칼리	내산성	내광성	내열성
1	105	103	101	105	104	103
3	110	109	104	109	109	109
5	110	105	103	108	108	108
7	110	105	102	109	108	108

\* 실시예 2의 소성 온도에 따른 영향 \*

(NaCl 3중량부, 3일 숙성, 밸수층 열처리 150℃ 30분)

[표3]

온도(℃)	초기접촉각	5000회 마모후접촉각	내알칼리	내산성	내광성	내열성
150	110	101	102	102	104	105
200	110	107	104	107	108	109
300	110	108	105	106	109	108
400	109	106	104	107	108	109
500	108	108	104	109	109	109

\* 비교예의 무기염이 첨가되지 않은 경우 \*

(silica sol 숙성일 2일, silica 층 열처리 400℃ 30분, 밸수층 열처리 150℃ 30분)

[표4]

숙성일(일)	초기접촉각	5000회 마모후접촉각	내알칼리	내산성	내광성	내열성
1	108	95	82	104	104	90
3	110	96	84	105	103	91
5	110	96	93	105	102	94

#### 발명의 효과

상기의 실시예 및 비교예의 시험 결과에서 알 수 있듯이, 소성 온도의 영향은 온도가 높을수록 내알칼리 성질이 증가하였다. 그러나 200℃ 이상의 온도에서는 큰 성능상의 차이는 보이지 않았다. 따라서, 무기염 첨가법은 보통 250℃ ~ 600℃로 열처리를 하는 기타의 방법들에 비해 열처리 온도를 낮추어서 공정 비용을 절감할 수 있음을 알 수 있었다. 본 발명의 실시예에 따른 무기염이 첨가된 시편은 비교예의 무기염이 첨가되지 않은 시편에 비하여 내마모성, 내알칼리성, 내광성 등이 모두 우수하였다. 즉, 무기염이 첨가된 시편은 낮은 열처리 온도에도 불구하고 막강도가 우수하다는 결과를 얻었다. 첨가된 NaCl의 농도의 측정은 Secondary Ion Mass Spectrometer(SIMS)(Perkin-Elmer, PHI-7200 TOF-SIMS/SALI)를 이용하여 스퍼터링(sputtering)하면서 샘플을 깎아내고 이에 따른 농도를 측정하였으며, 그 결과를 도 1 내지 도 4에 나타내었다. 여기서 스퍼터링의 속도는 약 100 Å/min이었으나 샘플의 상태에 따라 다소의 차이는 있었다. 도 1과 도 2는 무기염이 첨가되지 않은 샘플이고 도 3과 도 4는 무기염이 7중량부 첨가된 샘플이다. 도 1과 도 3은 실리카(silica) 하지층만 처리된 샘플의 경우이고, 도 2와 도 4는 하지층 위에 밸수층까지 처리된 샘플이다. 각 도면에서 Si과 Na의 농도선이 교차하는 부분이 소다라임 유리와 silica 층의 경계선이다. 무기염이 첨가되지 않은 경우 소다라임 유리에 비하여 silica 층의 Na의 농도가 적으며, Si의 농도는 높음을 알 수 있다. 그러나 NaCl이 첨가된 경우 silica 하지층만은 물론 밸수 처리가 된 이후에도 Na의 농도는 첨가되지 않은 경우보다 현저히 높으며 코팅층에 균질하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 첨가된 무기염은 코팅층에 균질하게 분포하며 이것이 막강도 및 내구성을 향상시키는 것으로 판단된다. 첨가된 무기염의 역할은 소다라임 글라스 및 실리카의 charge sites를 증가시켜 반대 전하를 갖는 이온이 좀더 가까이, 그리고 견고하게 붙도록 하여 주기 때문인 것으로 보인다(The Chemistry of Silica, by Ralph K. Iler, John Wiley Sons, 1979, p. 708-709 참조). 무기염은 3중량부 ~ 5중량부 첨가시 성능의 향상이 우수하였으며 이보다 많은 양이 첨가되면 용액이나 코팅층에서 상분리로 보이는 석출물들이 나타나 성능의 미소한 추가 향상에도 불구하고 코팅층의 투명도가 떨어지는 단점이 있었다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항1

유리 기재;

상기 유리 기재의 위에 형성된 금속알콕시드 화합물과 무기염을 포함하는 제1층; 및

상기 제1층의 위에 형성된 플루오로알킬실란 화합물을 포함하는 제2층;

를 포함하는 밸수 유리.

#### 청구항2

제1항에 있어서, 상기한 무기염은 NaCl, NH4Cl, KNO3, NaNO3 및 CH3COONa로 이루어진 군에서 선택되는 밸수 유리.

#### 청구항3

제1항에 있어서, 상기한 무기염이 상기한 제1층에 균질하게 분포된 것인 밸수 유리.

#### 청구항4

유리 기재의 위에 금속알록시드 화합물과 무기염을 포함하는 혼합 용액을 도포하여 제1층을 형성하는 단계; 및  
상기 제1층의 위에 플루오로알킬실란 화합물을 포함하는 혼합 용액을 도포하여 제2층을 형성하는 단계;  
를 포함하는 밸수 유리의 제조 방법.

#### 청구항5

제4항에 있어서, 상기한 무기염은 NaCl, NH4Cl, KNO3, NaNO3 및 CH3COONa로 이루어진 군에서 선택되는 밸수 유리의 제조 방법.

#### 청구항6

제4항에 있어서, 상기한 제1층을 형성하기 위한 혼합 용액을 도포한 후 상기 유리 기재의 연화점 이하의 온도로 가열하는 단계를 더욱 포함하는 밸수 유리의 제조 방법.

#### 청구항7

제4항에 있어서, 상기한 제1층을 형성하기 위한 혼합 용액의 pH는 1.5 내지 2.5인 밸수 유리의 제조 방법.

#### 청구항8

제4항에 있어서, 상기한 제1층을 형성하기 위한 혼합 용액은 테트라에톡시실란, 에탄올, 무기염 수용액 및 염산을 포함하는 밸수성 유리의 제조 방법.

#### 청구항9

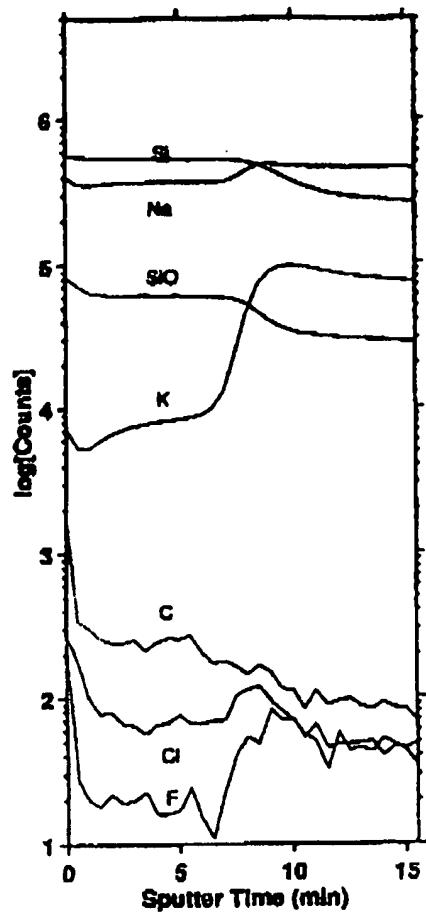
제8항에 있어서, 상기한 무기염은 NaCl로서, 물에 대하여 3 내지 5중량부 포함되는 밸수 유리의 제조 방법.

#### 청구항10

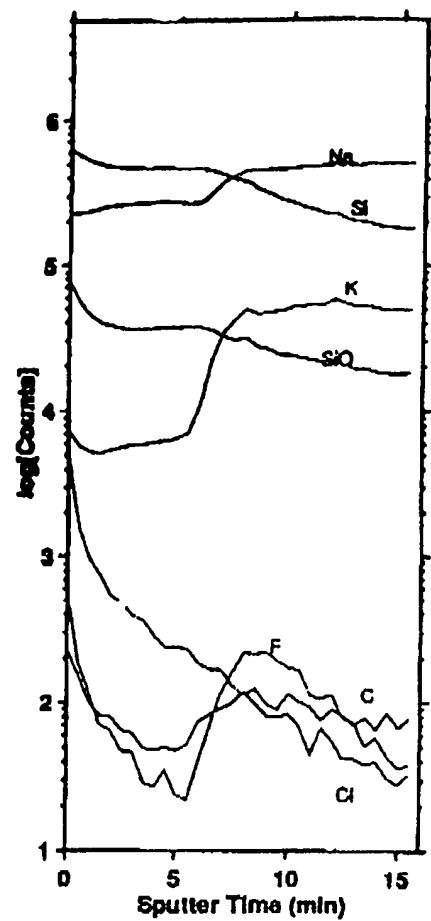
제4항에 있어서, 상기한 무기염이 상기한 제1층에 균질하게 분포된 것인 밸수 유리의 제조 방법.

#### 도면

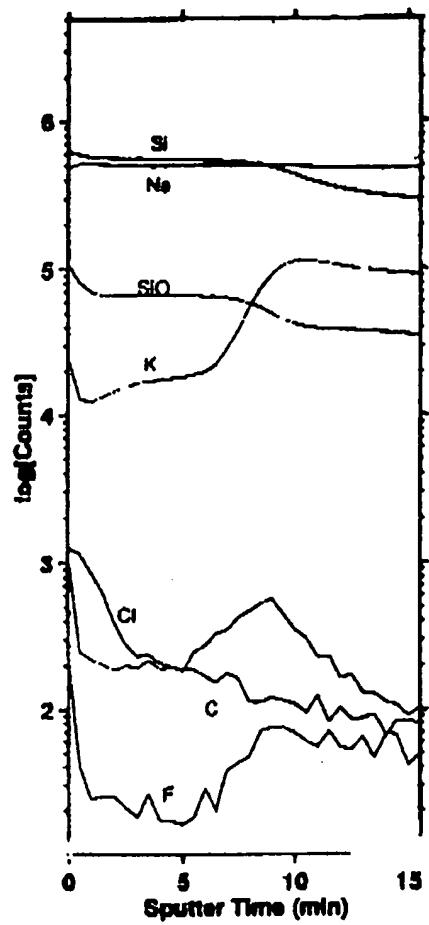
##### 도면1



도면2



도면3



도면4

